

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-34347

(P2000-34347A)

(43)公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/038	5 0 4	G 0 3 F 7/038	5 0 4 4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-236385

(22)出願日 平成10年8月7日(1998.8.7)

(31)優先権主張番号 特願平10-150742

(32)優先日 平成10年5月14日(1998.5.14)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000230249

日本メクトロン株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72)発明者 江 伶萩

新潟県北蒲原郡豊浦町吉浦292

(72)発明者 林 正添

茨城県北茨城市磯原町磯原6-94

(72)発明者 泉水 伸幸

茨城県北茨城市磯原町豊田30

(74)代理人 100066005

弁理士 吉田 俊夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミド、その製造法および感光性組成物

(57)【要約】

【課題】 それ自身メチルエチルケトンによって代表される汎用の低沸点有機溶媒に可溶性であり、かつアルカリ水溶液可溶性ネガ型ポリイミドを与え得るポリイミド、その製造法および感光性組成物を提供する。

【解決手段】 ジアミノポリシロキサンおよびカルボキシル基含有ジアミンよりなる2種類のジアミン化合物あるいは更に芳香族または脂環状ジアミンを加えた3種類のジアミン化合物と2,5-ジオキソテトラヒドロフリル基を一方の酸無水物基とするジカルボン酸無水物とを反応させ、一旦ポリアミック酸を形成させた後ポリイミド化反応させることによってポリイミドを製造する。得られたポリイミドは、そこに光架橋剤および光酸発生剤を添加することにより、感光性組成物を形成させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジアミノポリシロキサンおよびカルボキシル基含有ジアミンよりなる2種類のジアミン化合物と2,5-ジオキソテトラヒドロフリル基を一方の酸無水物基とするジカルボン酸無水物との共重合体よりなるポリイミド。

【請求項2】 ジアミノポリシロキサン、カルボキシル基含有ジアミンおよび芳香族または脂環状ジアミンよりなる3種類のジアミン化合物と2,5-ジオキソテトラヒドロフリル基を一方の酸無水物基とするジカルボン酸無水物との共重合体よりなるポリイミド。

【請求項3】 ジアミノポリシロキサンおよびカルボキシル基含有ジアミンよりなる2種類のジアミン化合物と2,5-ジオキソテトラヒドロフリル基を一方の酸無水物基とするジカルボン酸無水物とを反応させ、一旦ポリアミク酸を形成させた後ポリイミド化反応させることを特徴とするポリイミドの製造法。

【請求項4】 ジアミノポリシロキサン、カルボキシル基含有ジアミンおよび芳香族または脂環状ジアミンよりなる3種類のジアミン化合物と2,5-ジオキソテトラヒドロフリル基を一方の酸無水物基とするジカルボン酸無水物とを反応させ、一旦ポリアミク酸を形成させた後ポリイミド化反応させることを特徴とするポリイミドの製造法。

【請求項5】 請求項1または2記載のポリイミド、光架橋剤および光酸発生剤を含有してなる感光性組成物。

【請求項6】 カルボキシル基含有率が0.6~3モル%のポリイミドが用いられた請求項5記載の感光性組成物。

【請求項7】 請求項5記載の感光性組成物を感光させて得られたアルカリ水溶液可溶性ネガ型ポリイミド。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリイミド、その製造法および感光性組成物に関する。更に詳しくは、アルカリ水溶液可溶性ネガ型ポリイミドを与え得るポリイミド、その製造法および感光性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来用いられている感光性樹脂は、ポリエステルアクリレート、エポシアクリレート等であり、これらの感光性樹脂を感光させた後所望のパターンを得るためには、有機溶媒が現像剤として用いられている。このような有機溶媒現像型の感光性樹脂には、有機溶媒を用いたことによる作業時の安全性や健康上の問題に加えて、環境に及ぼす悪影響が深刻な問題となりつつある。

【0003】 かかる問題を有する有機溶媒現像型感光性樹脂に代って、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール等を用いたアルカリ現像可能な感光性樹脂が知られているが、それらの殆んどは膜厚が数 $\mu\text{m}$ 程度のポジ型薄膜として利用されている。しかも、これらのポジ型薄膜

は、FPC(フレキシブルプリント基板)用途に求められる耐熱性、貯蔵安定性、パターン埋込み性などを必ずしも満足させない。

【0004】 また、ポリイミド樹脂は、それ自身では有機溶媒に不溶性なので、一旦有機溶媒可溶性のポリアミク酸とした後、ポリイミド化させるという方法がとられている。ポリイミド樹脂自身が有機溶媒可溶性のものもあることはあり、例えば特開昭57-131227号公報に記載されるポリイミド樹脂、同59-145216号公報に記載されるポリアミドイミド樹脂は、有機溶媒可溶性でかつ感光性を有するとされている。しかしながら、ここでいう有機溶媒とは、ジメチルホルムアミドを始めとする非プロトン性極性溶媒であって、アセトン、ベンゼン、シクロヘキサノール等は逆に当該樹脂の析出に用いられており、即ちこれらの有機溶媒には不溶性である。

## 【0005】

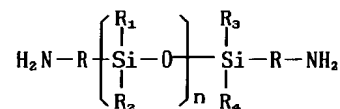
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、それ自身メチルエチルケトンによって代表される汎用の低沸点有機溶媒に可溶性であり、かつアルカリ水溶液可溶性ネガ型ポリイミドを与え得るポリイミド、その製造法および感光性組成物を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によって、ジアミノポリシロキサンおよびカルボキシル基含有ジアミンよりなる2種類のジアミン化合物あるいは更に芳香族または脂環状ジアミンを加えた3種類のジアミン化合物と2,5-ジオキソテトラヒドロフリル基を一方の酸無水物基とするジカルボン酸無水物との共重合体よりなる新規ポリイミドが提供される。かかるポリイミドは、ジアミノポリシロキサンおよびカルボキシル基含有ジアミンよりなる2種類のジアミン化合物あるいは更に芳香族または脂環状ジアミンを加えた3種類のジアミン化合物と2,5-ジオキソテトラヒドロフリル基を一方の酸無水物基とするジカルボン酸無水物とを反応させ、一旦ポリアミク酸を形成させた後ポリイミド化反応させることによって製造される。得られたポリイミドは、そこに光架橋剤および光酸発生剤を添加することにより、感光性組成物を形成させる。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 上記カルボン酸無水物と反応する2種類または3種類のジアミン化合物の一つの成分であるジアミノポリシロキサンとしては、次のような一般式で表わされる化合物が用いられる。



R: 炭素数2~6、好ましくは3~5の2価の炭化水素基

R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>: 炭素数1~5の低級アルキル基、フェニル基

n: 0~30の整数、好ましくは4~12の整数

【0008】この化合物としては、RおよびR<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>が次 \* \* のような置換基の組合せである化合物が例示される。

R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

【0009】実際には、市販品、例えば東芝シリコーン製品TSL9386、TSL9346、TSL9306、東レ・ダウコーニング製品BY16-853U、信越化学製品X-22-161AS、日本ユニカー製品F2-053-01等を用いることができる。

【0010】また、カルボキシル基含有ジアミンとしては、例えば3,5-ジアミノ安息香酸、2,5-ジアミノテレフタル酸、2,2'-ビス(アミノ安息香酸)等が用いられる。これらのカルボキシル基含有ジアミンは、生成するポリイミドを感光性樹脂として用いる場合には、その繰返し単位〔後記(a)~(b)または(a)~(c)〕中のカルボキシル基含有量が約0.6~3.0%、好ましくは約0.7~2.5%となるような割合で用いられる。このカルボキシル基含有量がこれより低いと、アルカリ水溶液に溶解しなくなり、一方これより多い割合で用いられると、アルカリ水溶液に溶解しすぎるようになる。

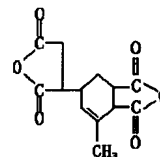
【0011】更に、芳香族または脂環状ジアミンとしては、例えば3,3'-ビス(アミノフェニル)エーテル、4,4'-ビス(アミノフェニル)エーテル、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ジアミンまたは1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4,4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、3,3'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン等の脂環状ジアミンが用いられる。

【0012】2種類のジアミン化合物が用いられる場合、ジアミノポリシロキサンは約20~80モル%、好ましくは約40~70モル%の割合で、カルボキシル基含有ジアミンは約20~80モル%、好ましくは約30~60モル%の割合でそれぞれ用いられる。ジアミノポリシロキサンの割合がこれより少ないと、フィルムが形成されず、一方これより多く用いられると、アルカリ水溶液による現象ができなくなる。カルボキシル基含有ジアミンの割合がこれより少ないと、未露光部がアルカリ水溶液に溶解できなくなり、一方これより多く用いられると、露光部でもアルカリ水溶液に溶解するものの、露光部と未露光部との溶解速度の差が小さくなる。

【0013】また、3種類のジアミン化合物が用いられる場合には、ジアミノポリシロキサンは約20~70モル%、好ましくは約30~50モル%の割合で、カルボキシル基含有ジアミンは約20~70モル%、好ましくは約30~50モル%の割合で、芳香族または脂環状ジアミンは約10~60モル%、好ましくは約20~40モル%の割合でそれぞれ用い※50

※られる。芳香族または脂環状ジアミンをこのような割合で用いると、それから生成したポリイミドの紫外領域における透過率が高くなり、例えば50μmといった厚いフィルムに対しても十分感光性を示すようになる。ただし、これ以上の割合で用いられると、ポリイミドの汎用の低沸点有機溶媒に対する溶解性が減少するようになる。

【0014】ジアミン化合物混合物と2,5-ジオキソテトラヒドロフリル基を一方の酸無水物基とするジカルボン酸無水物、例えば5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-カルボン酸無水物

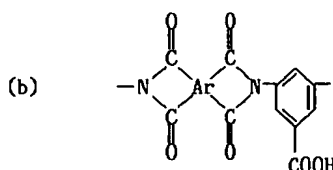
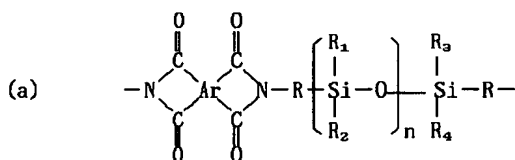


との反応は、好ましくはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒中で行われるが、この他にクレゾール、ピリジン等の極性溶媒中でも行われる。実際には、ジアミン化合物混合物の極性溶媒溶液中に、約0~10℃でカルボン酸無水物を滴下し、その後約30~150℃、好ましくは約50~100℃で約2~8時間反応させることによって行われる。2,5-ジオキソテトラヒドロフリル基を一方の酸無水物基とするジカルボン酸無水物としては、他に5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-シクロヘキセン-1,2-カルボン酸無水物、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)テトラリン-1,2-カルボン酸無水物等が用いられる。

【0015】この反応生成物は、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸であるので、それをポリイミド化するための脱水反応が行われる。脱水反応は、必要に応じて更に極性有機溶媒を加えてその濃度を約10~20重量%に調整した後、好ましくは無水酢酸、ピリジン等の脱水剤を用い、約150~250℃、好ましくは約180~200℃で約2~6時間、好ましくは約2~4時間反応させることによって行われる。この際、トルエン等を用い、生成した水を共沸させることも有効である。

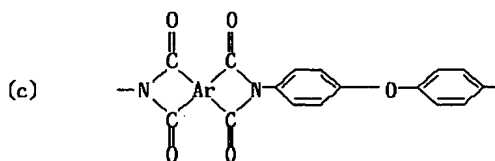
【0016】ポリイミド化反応の生成物であるシロキサンポリイミドは、例えばカルボキシル基含有ジアミンが3,5-ジアミノ安息香酸である2種類のジアミン化合物が用いられた場合、次のような一般式で表わされる繰返し単位(a)および(b)を有するブロック共重合体とも考えられ、その重量平均分子量Mw(GPCによる測定；ポリスチ

レン換算)は約10000~50000、好ましくは約15000~30000程度である。



Ar: 5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチルシクロヘキセン-1,2-カルボン酸残基

【0017】更に、4,4'-ビス(アミノフェニル)エーテルが添加された3種類のジアミン化合物が用いられた場合には、上記一般式で表わされる繰返し単位(a)および(b)に加えて、次のような一般式で表わされる繰返し単位(c)を有するブロック共重合体が生成するものと考えられ、その重量平均分子量Mwは2種類のジアミン化合物が用いられた場合よりも高分子量であって、約10000~100000、好ましくは約20000~50000程度である。



Ar: 5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチルシクロヘキセン-1,2-カルボン酸残基

【0018】このようにして得られる共重合体は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、クロロホルム等の低沸点有機溶媒あるいはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒に可溶性であるので、これらの有機溶媒中に約20~50重量%、好ましくは約30~45重量%の濃度で溶解させた溶液として用いられる。このような溶液に光架橋剤および光酸発生剤を添加した後、石英ガラス板、銅等の耐アルカリ性基質上に滴下し、スピンコーティング(約500~2500rpm、好ましくは約500~1000rpmで約10秒間程度)を行ない、膜厚約25~50μmの膜を形成させた後、約70~100℃、好ましくは約80~90℃で約5~10分間程度プリベークすることにより、溶媒を除去する。

【0019】得られた感光性ポリイミド塗布基質上に必要なマスクを載せ、紫外線を約150~600mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは約200~450mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で照射し、その後約110~140℃、好ましくは約120~135℃で約5~10分間程度の

ポスト暴露ベークを行ない、約30~50℃で水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルカリ性物質の水溶液で現像すると、そこに鮮明なネガ型パターンが得られる。ここで用いられる現像液の濃度は、約0.5~4重量%、好ましくは約0.5~3重量%であり、その現像時間は約1分間以内であることが好ましい。現像後、水洗、乾燥してから160℃、2時間程度のキュアを行う。

【0020】ここで、光架橋剤としては、2-ヒドロキシシメチル-4,6-ジメチルフェノール、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン、3,5-ジヒドロキシメチル-4-メトキシトルエン[2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール]等のヒドロキシメチル基を有するフェノール置換体が好んで用いられる。これらの光架橋剤は、ポリイミド100重量部当り約1~50重量部、好ましくは約3~15重量部の割合で用いられる。光架橋剤の使用割合がこれよりも少ないと、架橋密度が不足してポリマーマトリックスが十分に形成されないため、フィルムがアルカリ水溶液に溶けてしまい、一方これ以上の割合で用いられると、組成物の溶解度が低下して塗布面に結晶の模様を生ずるようになる。

【0021】また、光酸発生剤としては、ニトロベンジル-9,10-ジオキシアントラセン-2-スルホネート、ジフェニルヨードニウム-9,8-ジメトキシアントラセン-スルホネート等が、ポリイミド100重量部当り約1~50重量部、好ましくは約3~20重量部の割合で用いられる。光酸発生剤の使用割合がこれよりも少ないと、FPCパターンがアルカリ水溶液に部分的に溶解して細くなり、一方これ以上の割合で用いられると、光架橋剤の場合と同様に塗布面に結晶の模様が生ずるようになる。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明により、汎用の低沸点有機溶媒に対して可溶性のポリイミドが提供され、またそれに光架橋剤および光酸発生剤を添加した感光性組成物は、アルカリ水溶液で現像可能であり、すぐれたパターンニング性を示すネガ型ポリイミドパターンを形成させる。ジアミン化合物として芳香族または脂環状ジアミンが併用された場合には、より厚いフィルムに耐熱性しても十分なる感光性を示すようになる。特に、脂環状ジアミンを用いた場合には光透過性が良く、例えば70μmといった厚さのフィルムでも十分なる感光性を示すようになる。

#### 【0023】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

#### 【0024】実施例1

容量1Lのセパラブルフラスコ中に、3,5-ジアミノ安息香酸18.24g(0.12モル)およびジアミノポリシロキサン(ダウコーニング社製品BY16-853U、アミン当量440)158.4g(0.18モル)を仕込み、氷で冷却して約0~10℃の温度を保ちながら、385gのN-メチル-2-ピロリドンに溶解させた5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチルシク

ロヘキセン-1,2-カルボン酸無水物79.2g(0.3モル)を滴下した。滴下終了後50℃に昇温させ、4時間攪拌した後、200℃に昇温させて3時間脱水反応させた。反応終了後、反応混合物を水中に投じ、生成物を再沈させることによって、カルボキシル基含有ポリイミド(カルボキシル基含有率0.80モル%)を得た。

【0025】得られたカルボキシル基含有ポリイミド10部(重量、以下同じ)に、光架橋剤としての2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール12.5部および光酸発生剤としてのジフェニルヨードニウム-9,10-メトキシアントラセン-2-スルホネート12.5部を添加し、これらを固形分濃度40重量%のメチルエチルケトン-エチレングリコールモノメチルエーテル(容積比1:1)混合溶媒溶液として調製した。

【0026】調製されたこの感光性ポリイミド溶液を、600rpm、10秒間の条件下で、銅箔の光沢面にスピンコートし、90℃で10分間ブリベークさせたで一応膜厚50 $\mu$ mのフィルム状とした後、そこにマスク(日立化成製品フオニックスPR-1)をかぶせ、300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外光を露光した。その後、130℃で5分間ポスト暴露ベークした後、3重量%炭酸ナトリウム水溶液を用い、マスクを介したポリイミドフィルムを40℃で60秒間現像し、次いで室温下で1分間水洗して、膜厚(膜厚計で測定)52 $\mu$ mのネガ型ポリイミドのパターンを得た。

【0027】得られたネガ型ポリイミドパターンを電子顕微鏡で観察すると、パターンと線幅は100/100( $\mu$ m)においてそれぞれ100 $\mu$ mであって、すぐれたパターンニング性を有することが確認された。また、膨潤もみられなかった。

【0028】更に、ポリテトラフルオロエチレンシート上に塗工、露光して得られたポリイミドフィルムを160℃で2時間キュアした後、耐熱試験(180℃、1000時間)、高温高湿試験(85℃、85%RH、1000時間)および耐寒試験(-50℃、1000時間)をそれぞれ行ない、接着強度をクロスカット法で測定すると、いずれも100/100という結果が得られた。

#### 【0029】実施例2

実施例1において、感光性ポリイミド溶液の塗布を銅箔に適用すると、膜厚51 $\mu$ mのネガ型ポリイミドパターンが得られた。また、160℃、2時間キュアポリイミドフィルムについての3種類の試験では、いずれも接着強度が100/100という値が得られた。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、0.80モル%であった。

#### 【0030】実施例3

実施例1において、3,5-ジアミノ安息香酸量を20.52g(0.135モル)に、またジアミノポリシロキサン量を145.2g(0.165モル)にそれぞれ変更し、膜厚50 $\mu$ mのネガ型ポリイミドパターンを得た。また、160℃、2時間キュアポリイミドフィルムについての3種類の試験では、いずれ

も接着強度が100/100という値が得られた。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、0.98モル%であった。

#### 【0031】実施例4

実施例3において、感光性ポリイミド溶液の塗布を銅箔に適用すると、膜厚52 $\mu$ mのネガ型ポリイミドパターンが得られた。また、160℃、2時間キュアポリイミドフィルムについての3種類の試験では、いずれも接着強度が100/100という値が得られた。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、0.98モル%であった。

#### 【0032】実施例5

実施例1において、3,5-ジアミノ安息香酸の代りに、2,2'-ビス(アミノ安息香酸)22.16g(0.12モル)を用い、また脱水反応前の攪拌時間を3時間に、露光量を450mJ/cm<sup>2</sup>に、現像液濃度を1重量%にそれぞれ変更した。得られたネガ型ポリイミドパターンは、実施例1と同様に良好なパターンニング性を示した。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、1.5モル%であった。

#### 【0033】実施例6

実施例5において、3,5-ジアミノ安息香酸量が42.9g(0.15モル)に、またジアミノポリシロキサン量が132g(0.15モル)にそれぞれ変更された。得られたネガ型ポリイミドパターンは、実施例1と同様に良好なパターンニング性を示した。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、1.1モル%であった。

#### 【0034】実施例7

実施例5において、2,2'-ビス(アミノ安息香酸)量が40.2g(0.15モル)に、またジアミノポリシロキサン量が132g(0.15モル)にそれぞれ変更された。得られたネガ型ポリイミドパターンは、実施例1と同様に良好なパターンニング性を示した。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、2.1モル%であった。

【0035】なお、上記各実施例で得られたカルボキシル基含有ポリイミドは、約12000~16000の重量平均分子量Mwを有している。

#### 【0036】比較例1

実施例1~8において、カルボキシル基含有ジアミン化合物を用いない場合、得られたポリイミドはいずれも、紫外領域においては著しい光透過率を示すものの、アルカリ水溶液に可溶性となるカルボキシル基を有しないので、アルカリ水溶液での現像ができなかった。

#### 【0037】比較例2

実施例1において、3,5-ジアミノ安息香酸量を13.52g(0.09モル)に、またジアミノポリシロキサン量を184.8g(0.21モル)に変更すると、得られたカルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は0.55%となり、3重量%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液に対する未露光部の溶解性は不十分であった。

## 【0038】比較例3

実施例1において、光酸発生剤を用いないで感光性組成物を調製すると、露光量を300mJ/cm<sup>2</sup>から1000mJ/cm<sup>2</sup>に増やしてもポリイミドフィルムは感光せず、わずか1重量%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液にも溶解してしまった。

## 【0039】比較例4

実施例1において、光架橋剤を用いないで感光性組成物を調製すると、露光量を300mJ/cm<sup>2</sup>から1000mJ/cm<sup>2</sup>に増やしてもポリイミドフィルムは感光せず、わずか1重量%NaCO<sub>3</sub>水溶液にも溶解してしまった。

## 【0040】比較例5

実施例1において、テトラカルボン酸二無水物としてベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物96.6g(0.3モル)を用いると、得られたカルボキシル基含有ポリイミド(カルボキシル基含有率0.77モル%)は、紫外領域、特に波長350~450nmにおいて、ほとんど光透過性を示さなかった。

## 【0041】比較例6

実施例1において、テトラカルボン酸二無水物としてオキシジフタル酸二無水物93g(0.3モル)を用いると、得られたカルボキシル基含有ポリイミド(カルボキシル基含有率0.78モル%)は、紫外領域における光透過率は0.4以下であって、実施例1のものよりも劣っていた。また、感光性組成物の混合溶媒への溶解性は、20重量%にすぎなかった。

## 【0042】実施例8

容量1Lのセパラブルフラスコ中に、3,5-ジアミノ安息香酸13.68g(0.09モル)、4,4'-ビス(アミノフェニル)エーテル18.0g(0.09モル)およびジアミノポリシロキサン(BY 16-853U)105.6g(0.12モル)を仕込み、氷で冷却して約0~10℃の温度を保ちながら、そこに5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-シクロヘキセン-1,2-カルボン酸無水物79.2g(0.3モル)を粉末のまま添加し、その後N-メチル-2-ピロリドン300gを加え、酸無水物を溶解させた。溶解後50℃に昇温させ、3時間攪拌した後、200℃に昇温させて3時間脱水反応させた。反応終了後、反応混合物を水中に投じ、生成物を再沈させることによって、カルボキシル基含有ポリイミド(カルボキシル基含有率0.76モル%)を得た。

【0043】得られたカルボキシル基含有ポリイミド100部に、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール12.5部およびジフェニルヨードニウム-9,10-メトキシアントラセン-2-スルホネート12.5部を添加し、これらを固形 \*

\* 分濃度40重量%のメチルエチルケトン-エチレングリコールモノメチルエーテル(容積比3:7)混合溶媒溶液として調製した。

【0044】調製されたこの感光性ポリイミド溶液を、500rpm、10秒間の条件下で、銅箔の光沢面にスピンコートし、90℃で10分間ブリベークさせて一応膜厚50μmのフィルム状とした後、そこにマスク(フォトリソグリスPR-1)をかぶせ、300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外光を露光した。その後、120℃で5分間ポスト暴露ベークした後、3重量%炭酸ナトリウム水溶液を用い、マスクを介したポリイミドフィルムを40℃で60秒間現像し、次いで室温下で1分間水洗して、ネガ型ポリイミドのパターンを得た。

【0045】得られたネガ型ポリイミドパターンを電子顕微鏡で観察すると、パターンと線幅は100/100(μm)においてそれぞれ100μmであって、すぐれたパターンニング性を有することが確認された。また、膨潤もみられなかった。

## 【0046】実施例9

実施例8において、4,4'-ビス(アミノフェニル)エーテルの代りに、4,4'-[ビス(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン40.7g(0.09モル)が用いられた。得られたネガ型ポリイミドパターンは、実施例8と同様に、良好なパターンニングを示した。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、0.77モル%であった。

## 【0047】実施例10

実施例8において、4,4'-ビス(アミノフェニル)エーテルの代りに、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン26.3g(0.09モル)が用いられた。得られたネガ型ポリイミドパターンは、実施例8と同様に、良好なパターンニングを示した。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、0.71モル%であった。

## 【0048】実施例11

実施例8において、4,4'-ビス(アミノフェニル)エーテルの代りに、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン12.8g(0.09モル)が用いられた。得られたネガ型ポリイミドパターンは、実施例8と同様に、良好なパターンニングを示した。なお、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基含有率は、0.80モル%であった。

【0049】なお、上記実施例8~11で得られたカルボキシル基含有ポリイミドは、約30000~50000の重量平均分子量Mwを有している。

## 【手続補正書】

【提出日】平成10年9月18日（1998.9.18）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】

【発明の効果】本発明により、汎用の低沸点有機溶媒に

対して可溶性のポリイミドが提供され、またそれに光架橋剤および光酸発生剤を添加した感光性組成物は、アルカリ水溶液で現像可能であり、すぐれたパターンニング性を示すネガ型ポリイミドパターンを形成させる。ジアミン化合物として芳香族または脂環状ジアミンが併用された場合には、より厚いフィルムに対しても十分なる感光性を示すようになる。特に、脂環状ジアミンを用いた場合には光透過性が良く、例えば70 $\mu\text{m}$ といった厚さのフィルムでも十分なる感光性を示すようになる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成10年9月21日（1998.9.21）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】 また、光酸発生剤としては、ニトロベンジル-9,10-ジオトキシアントラセン-2-スルホネート、ジフェニルヨードニウム-9,8-ジメトキシアントラセン-スルホネート等が、ポリイミド100重量部当り約1~50重量部、好ましくは約3~20重量部の割合で用いられる。光酸発生剤の使用割合がこれよりも少ないと、FPCパタ

ーンがアルカリ水溶液に部分的に溶解して細くなり、一方これ以上の割合で用いられると、光架橋剤の場合と同様に塗布面に結晶の模様が生ずるようになる。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】 比較例4

実施例1において、光架橋剤を用いないで感光性組成物を調製すると、露光量を300mJ/cm<sup>2</sup>から1000mJ/cm<sup>2</sup>に増やしてもポリイミドフィルムは感光せず、わずかに1重量% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液にも溶解してしまった。

## 【手続補正書】

【提出日】平成10年9月29日（1998.9.29）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項7

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項7】 請求項5記載の感光性組成物を感光させ、アルカリ水溶液で現像して得られたネガ型ポリイミドパターン。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリイミド、その製造法および感光性組成物に関する。更に詳しくは、アルカリ水溶液で現像してネガ型ポリイミドパターンを与え得るポリイミド、その製造法および感光性組成物に関する。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、それ自身メチルエチルケトンによって代表される汎用の低沸点有機溶媒に可溶性であり、かつアルカリ水溶液で現像してネガ型ポリイミドパターンを与え得るポリイミド、その製造法および感光性組成物を提供することにある。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】 調製されたこの感光性ポリイミド溶液を、600rpm、10秒間の条件下で、銅箔の光沢面にスピニングコートし、90℃で10分間プリベークさせて一応膜厚50 $\mu\text{m}$ のフィルム状とした後、そこにマスク（日立化成製品フ



オートニックスPR-1)をかぶせ、300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外光を露光した。その後、130℃で5分間ポスト暴露ベークした後、3重量%炭酸ナトリウム水溶液を用い、マスクを介したポ

リイミドフィルムを40℃で60秒間現像し、次いで室温下で1分間水洗して、膜厚(膜厚計で測定)52μmのネガ型ポリイミドのパターンを得た。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AB15 AB16 AB17 AC01  
AD01 BE04 BE07 CB25 CB41  
CB43 CC20 EA10 FA12 FA17  
4J043 PA04 PA05 PA09 PA19 PC065  
QB15 QB26 QB31 RA06 RA35  
SA06 SA62 SB03 SB04 TA22  
TB01 UA041 UA121 UA122  
UA131 UA141 UA151 UA632  
UA672 UA761 UB121 UB131  
UB301 UB351 UB401 VA011  
VA012 VA021 VA031 VA041  
VA051 VA052 VA061 VA081  
XA16 XA19 YA08 ZA23 ZB22